

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»
Кафедра ХТТ и ХК

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Нестационарная математическая модель процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

УДК 66.011

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2В	Бойченко Станислав Сергеевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент	Долганова Ирэна Олеговна	К.Т.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент кафедры менеджмента	Рыжакина Татьяна Гавриловна	К.ЭК.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор кафедры ЭБЖ	Ахмеджанов Рафик Равильевич	Д.б.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ХТТ и ХК	Юрьев Егор Михайлович	К.Т.Н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ (ООП «Химическая технология»18.03.01)

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности	Требования ФГОС (ПК-1,2,3,19,20), Критерий 5 АИОР (п.1.1), CDIO(п. 1.1, 4.1, 4.3, 4.8)
P2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач	Требования ФГОС (ПК-7,11,17,18, ОК-8), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2), CDIO (п. 1.1, 3.2, 4.2, 4.3, 4.5, 4.6)
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС (ПК-1,5,8,9, ОК-2,3), Критерий 5 АИОР (пп.1.2), CDIO (1.2, 2.1, 4.5)
P4	Разрабатывать <i>новые</i> технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, <i>проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды</i>	Требования ФГОС (ПК-11,26,27,28), Критерий 5 АИОР (п.1.3) CDIO (п.1.3, 4.4, 4.7)
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий	Требования ФГОС (ПК-4,21,22,23,24,25, ОК-4,6), Критерий 5 АИОР (п.1.4), CDIO (п. 2.2)
P6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, <i>выводить на рынок новые материалы</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС (ПК-6,10,12,13,14,15, ОК-6,13,15), Критерий 5 АИОР (п.1.5) CDIO (п. 4.1, 4.7, 4.8, 3.1, 4.6)
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5,9,10,11), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5), CDIO (п. 2.5)
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1,2,7,8,12), Критерий 5 АИОР (2.6), CDIO (п. 2.4)
P9	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-14), Критерий 5 АИОР (п.2.2), CDIO (п. 3.2, 3.3)
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, <i>демонстрировать лидерство в инженерной деятельности и инженерном предпринимательстве</i> , ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС (ОК-3,4), Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3) CDIO (п. 4.7, 4.8, 3.1)

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) «Химическая технология природных
энергоносителей и углеродных материалов»
Кафедра ХТТ и ХК

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

(Подпись) _____ (Дата) Юрьев Е.М.
(Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

бакалаврской работы
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2Д2В	Бойченко Станиславу Сергеевичу

Тема работы:

Нестационарная математическая модель процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	01.06.2016
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе (наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</p>	<p>Установка сернокислотного алкилирования изобутана олефинами 25/12.</p> <p>Сырьем для установки служит бутан-бутиленовая фракция (ББФ) установок предприятия, содержащая около 50 % олефинов и изобутановая фракция установки ГФУ 2.</p> <p>Режим работы – непрерывный.</p> <p>Установка сернокислотного алкилирования предназначена для производства алкилбензина по технологии лицензированной американской фирмой “СТРАТКО”.</p> <p>Производительность установки составляет 300 тысяч тонн алкилбензина в год.</p>
---	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Глава 1. Обзор литературы</p> <p>1.1 Процессы производства компонентов автомобильных бензинов</p> <p>1.2 Современные катализаторы алкилирования</p> <p>1.3 Гомогенные катализаторы алкилирования</p> <p>1.3.1 Современные технологии серноокислотного алкилирования изобутана бутиленом</p> <p>1.4 Гетерогенные катализаторы алкилирования</p> <p>1.4.1 Современные технологии твердоокислотного алкилирования изобутана бутиленом</p> <p>Глава 2 Объект и методы исследования</p> <p>2.1 Химизм процесса алкилирования</p> <p>2.2 Термодинамические условия реакций алкилирования</p> <p>2.3 Сырьё процесса алкилирования</p> <p>2.4 Влияние примесей на процесс алкилирования</p> <p>2.5 Основные факторы, влияющие на процесс серноокислотного алкилирования</p> <p>2.5.1 Разбавление сырья изобутановой фракцией</p> <p>2.5.2 Объемная скорость реакции</p> <p>2.5.3 Температура в зоне реакции</p> <p>2.5.4 Давление в реакционном контуре</p> <p>2.5.5 Концентрация серной кислоты</p> <p>2.5.6 Насыщенность смеси в реакторе</p> <p>2.6 Основная аппаратура и принципиальная схема процесса алкилирования</p> <p>Глава 3 Экспериментальная часть</p> <p>3.1 Определение термодинамических параметров реакций алкилирования</p> <p>3.2 Составление математической модели процесса серноокислотного алкилирования</p> <p>3.2.1 Кинетическая модель процесса</p> <p>3.2.2 Математическая модель реактора алкилирования</p> <p>3.3 Моделирование работы промышленной установки серноокислотного алкилирования изобутана бутиленом с использованием разработанной компьютерной моделирующей системы</p>
--	--

	<p>3.3.1 Влияния примесей на состав и октановое число алкилата</p> <p>3.3.2 Минимизация негативного влияния примесей на состав и октановое число алкилата</p> <p>3.4 Учет нестационарности математической модели</p> <p>3.4.1 Кинетическая модель дезактивация серной кислоты</p> <p>3.4.2 Влияние технологических параметров на процесс дезактивации серной кислоты</p> <p>3.4.3 Определение оптимального расхода «свежей» серной кислоты</p> <p>Глава4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p> <p>4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</p> <p>4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования</p> <p>4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</p> <p>4.1.3 SWOT-анализ</p> <p>4.1.4. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований</p> <p>4.2 Планирование работы</p> <p>4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)</p> <p>4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ</p> <p>4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ</p> <p>4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы</p> <p>4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы</p> <p>4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)</p> <p>4.3.6 Расчет затрат на научные и производственные командировки</p> <p>4.3.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта</p> <p>4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и</p>
--	---

	<p>экономической эффективности исследования</p> <p>Глава 5 Социальная ответственность</p> <p>5.1 Производственная безопасность</p> <p>5.1.1 Анализ вредных факторов на рабочем месте</p> <p>5.1.2 Анализ вредных факторов при адаптации математической модели на производстве</p> <p>5.2 Охрана труда при работе с ПК</p> <p>5.3 Обеспечение электро- и пожарной безопасности на рабочем месте</p> <p>5.3 Охрана окружающей среды</p> <p>5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях</p> <p>5.5 Правовые вопросы обеспечения безопасности</p>
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	доцент кафедры менеджмента, к.э.н., Рыжакина Татьяна Гавриловна
Социальная ответственность	профессор кафедры ЭБЖ, д.б.н., Ахмеджанов Рафик Равильевич
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	10.02.2016
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент	Долганова Ирэна Олеговна	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2Д2В	Бойченко Станислав Сергеевич		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 80 стр., 16 рис., 19 табл., 54 источников литературы, 3 прил.

Ключевые слова: алкилирование изобутана олефинами, алкилбензин, изооктан, сернокислотное алкилирование, нестационарная математическая модель, кинетическая модель, термодинамический анализ, оптимизация, компьютерная моделирующая система.

Объектом исследования является установка сернокислотного алкилирования.

Целью данной работы стала разработка нестационарной математической модели сернокислотного алкилирования изобутана олефинами, чувствительной к изменению состава сырья и активности катализатора.

В работе выполнен термодинамический и кинетический анализ реакций, протекающих в реакторе алкилирования изобутана олефинами, детально изучен и описан механизм дезактивации катализатора, разработана нестационарная математическая модель процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами.

Основной метод, применяемый в работе – метод математического моделирования. Модель объекта строилась с учетом физико-химических закономерностей протекания процесса.

Степень внедрения: полученные результаты положены в основу компьютерной моделирующей системы процесса сернокислотного алкилирования, апробированной на промышленной установке.

Областью применения модели является нефтехимическая промышленность.

Дипломная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft® Office Word 2010.

Оглавление

Реферат	7
Введение	11
Глава 1. Обзор литературы.....	13
1.1 Процессы производства компонентов автомобильных бензинов	14
1.2 Современные катализаторы алкилирования	16
1.3 Гомогенные катализаторы алкилирования	17
1.3.1 Современные технологии сернокислотного алкилирования изобутана бутиленом	20
1.4 Гетерогенные катализаторы алкилирования.....	23
1.4.1 Современные технологии твердокислотного алкилирования изобутана бутиленом.....	24
Глава 2 Объект и методы исследования	27
2.1 Химизм процесса алкилирования	27
2.2 Термодинамические условия реакций алкилирования	31
2.3 Сырьё процесса алкилирования	31
2.4 Влияние примесей на процесс алкилирования	32
2.5 Основные факторы, влияющие на процесс сернокислотного алкилирования	33
2.5.1 Разбавление сырья изобутановой фракцией	34
2.5.2 Объемная скорость реакции	34
2.5.3 Температура в зоне реакции	34
2.5.4 Давление в реакционном контуре	35
2.5.5 Концентрация серной кислоты	35
2.5.6 Насыщенность смеси в реакторе	36
2.6 Основная аппаратура и принципиальная схема процесса алкилирования	37
Глава 3 Экспериментальная часть	39
3.1 Определение термодинамических параметров реакций алкилирования .	39

3.2 Составление математической модели процесса сернокислотного алкилирования	42
3.2.1 Кинетическая модель процесса	42
3.2.2 Математическая модель реактора алкилирования	44
3.3 Моделирование работы промышленной установки сернокислотного алкилирования изобутана бутиленом с использованием разработанной компьютерной моделирующей системы	45
3.3.1 Влияния примесей на состав и октановое число алкилата	45
3.3.2 Минимизация негативного влияния примесей на состав и октановое число алкилата	47
3.4 Учет нестационарности математической модели	49
3.4.1 Кинетическая модель дезактивация серной кислоты	50
3.4.2 Влияние технологических параметров на процесс дезактивации серной кислоты	52
3.4.3 Определение оптимального расхода «свежей» серной кислоты	53
Глава 4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	56
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	56
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	56
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	58
4.1.3 SWOT-анализ	59
4.1.4. Определение возможных альтернатив проведения научных исследований	60
4.2 Планирование работы	60
4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	60

4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ	61
4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	61
4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы	61
4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы	63
4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	64
4.3.6 Расчет затрат на научные и производственные командировки	65
4.3.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта ..	66
4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	67
Глава 5 Социальная ответственность	70
5.1 Производственная безопасность	70
5.1.1 Анализ вредных факторов на рабочем месте	70
5.1.2 Анализ вредных факторов при адаптации математической модели на производстве	73
5.2 Охрана труда при работе с ПК	73
5.3 Обеспечение электро- и пожарной безопасности на рабочем месте	77
5.3 Охрана окружающей среды	78
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	79
5.5 Правовые вопросы обеспечения безопасности	79
Заключение	80
Список использованных источников	82
Список публикаций	88
Приложение А	90
Приложение Б	92
Приложение В.....	93

ВВЕДЕНИЕ

Процесс алкилирования изопарафинов олефинами предназначен для получения высокооктановых добавок к бензинам. Бензины – алкилаты, состоящие из разветвленных парафиновых углеводородов, главным образом, из изооктанов, удовлетворяют самым строгим современным требованиям, предъявляемым к бензинам новых поколений. Они имеют высокое октановое число (96 по исследовательскому методу), не содержат бензола, не токсичны, имеют низкое давление насыщенных паров, следовательно, мало испаряются при хранении и транспортировке, практически не содержат серы [1,2,3]. Поэтому алкилирование в настоящее время является одним из направлений развития нефтепереработки, где за последние годы появилось наибольшее число новых технологий. Доля алкилатов в составе бензинов в мире составляет около 8%, в США она достигла 13% и в ближайшие годы может быть на уровне 20-25%, доля алкилата в товарных бензинах России в настоящее время менее 1% [4,5].

Повышение глубины переработки нефти приведет к увеличению ресурсов нефтезаводских газов, богатых олефинами. Вовлечение нефтезаводских олефинов в химическую переработку с целью дополнительного получения моторных топлив является актуальной задачей отечественной и мировой нефтепереработки. Поэтому структурная перестройка нефтеперерабатывающей промышленности России потребует резкого наращивания мощностей алкилирования [6].

В связи с вышеизложенным, исследование процесса сернокислотного алкилирования с точки зрения повышения эффективности эксплуатации уже действующих установок – несомненно, актуальная задача.

Математическое моделирование является мощным инструментом улучшения работы технологических установок алкилирования и других нефтеперерабатывающих процессов. Оно позволяет прогнозировать работу

оборудования и выбирать наиболее эффективные способы оптимизации работы промышленных установок алкилирования.

Для оптимизации процессов нефтепереработки и нефтехимии, в том числе, алкилирования, эффективно используют математические модели, с помощью которых прогнозируют работу оборудования при разных технологических условиях, рассчитывают показатели промышленных процессов в условиях изменяющегося состава и расхода сырья.

Целью данной работы является разработка нестационарной математической модели сернокислотного алкилирования изобутана олефинами, чувствительной к изменению состава сырья и активности катализатора.

Глава 1 Обзор литературы

Процесс алкилирования изобутана применяется в нефтеперерабатывающей промышленности с целью получения высокооктанового компонента бензина. Возможность каталитического алкилирования изоалканов алкенами была впервые установлена русским ученым В.П. Ипатьевым в 1932 г. В качестве катализатора в ранних разработках использовались смеси сильных кислот Льюиса, таких как AlCl_3 и BF_3 и источников протона, таких как HCl , HF или вода. На сегодняшний день, серная и фтороводородная кислота являются основными катализаторами алкилирования изобутана олефинами на мировом рынке. Легкое поддержание активности и низкая стоимость определили успех жидких кислот [6].

Однако коррозионная активность, токсичность жидких кислот ограничивает распространения процесса алкилирования. Ввиду этого большую долю разработок, связанных с данным процессом, занимают работы посвященные поиску новых твердокислотных катализаторов процессов алкилирования [7].

В данном разделе рассмотрены существующие катализаторы процессов алкилирования, технологии получения алкилата и конструкции реакторов алкилирования, опыт моделирования процесса алкилирования, также приведены результаты патентного поиска в этих областях.

1.1 Процессы производства компонентов автомобильных бензинов

Рост объёма производства и расширение областей потребления нефтепродуктов при ограничениях по добыче нефти выдвинули на первый план задачу углубленной и комплексной её переработке в направлении увеличения производства моторных топлив и сырья для нефтехимии при соответствующем сокращении выпуска котельного топлива. Основой

автомобильных бензинов в России являются продукты процессов каталитического крекинга, каталитического риформинга и изомеризации [8].

Каталитический риформинг является одним из важнейших процессов современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Процесс риформинга предназначен для производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов (рифформат) и для производства легких ароматических углеводородов – бензола, толуола и ксилолов. Весьма важным продуктом процесса риформинга является водородсодержащий газ с высоким содержанием водорода, который используется для гидроочистки широкого ассортимента нефтяных фракций, для процесса гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций и других гидрогенизационных процессов. Со времен СССР, реформат является основным компонентом автомобильных бензинов. На его долю в 2013 году приходилось 49% от общего производства автобензинов соответственно. Согласно [9] содержание ароматических углеводородов в бензине не должно превышать 35%, в том числе бензола – не более 1% (для топлива Евро-4 и Евро-5). Требования к топливам для реактивных двигателей более жестки – массовая доля ароматических соединений не должна превышать 22%. Реформат же содержит от 50 до 70% ароматических соединений. Поэтому бензин риформинга не может использоваться без существенного разбавления.

Каталитический крекинг является не менее важным, но менее распространённым процессом российской нефтепереработки. На его долю приходится 23% от общего производства автобензинов [10]. Суть процесса состоит в расщеплении тяжелых фракций нефти на более легкие с целью увеличения качества и количества более желанных светлых фракций (керосин, бензин, сжиженный нефтяной газ) и уменьшения остатков). В процессе каталитического крекинга вырабатывается высокооктановый бензин с ОЧИ 88-91 пунктов. Кроме того, бензин содержит менее 1% бензола и 20-25% ароматических углеводородов, что дает возможность использовать его для приготовления бензинов согласно последним нормам Евросоюза.

Основной недостаток бензина каталитического крекинга - высокое содержание непредельных углеводородов (до 30%) и серы (0,1-0,5%), что очень плохо влияет на стабильность топлива при хранении. В соответствии с [9] массовая доля олефинов для топлива стандартов Евро-4 и Евро-5 должна быть не более 18%, а серы – не более 0,005%(для Евро-4) и 0,001%(для Евро-5). Бензин быстро желтеет из-за полимеризации и окисления олефинов и потому не может применяться без смешения с другими бензиновыми фракциями.

Существенно менее тоннажным процессом является изомеризация легкой нефти. Целевым назначением процесса является получение высокооктановых изокомпонентов автомобильного бензина или сырья нефтехимии (производство изопентана для синтеза изопренового каучука[10]). Изомеризат (продукт процесса изомеризации) не содержит бензола, ароматики и олефинов. По содержанию серы соответствует всем международным нормам. На российских заводах среднее октановое число (по исследовательскому методу) изомеризата не превышает 87,4 пункта, что, однако не мешает использовать его в качестве разбавителя бензина каталитического крекинга или риформинга. Поэтому, изомеризация пентан-гексановых фракций является на сегодняшний день основным рычагом, позволяющим сдвигать производство автобензинов в России в область экологически чистых сортов [10].

Для заводов, не имеющих богатый набор установок вторичной переработки нефти, основным способом повышения октанового числа бензина является использование модификаторов октанового числа, таких как МТБЭ, ТАМЭ, ММА [11]. Для большинства российских НПЗ, как уже было сказано, каталитический риформинг является основным процессом. Для снижения содержания ароматических соединений в моторном топливе на этих заводах используют низкооктановые бензины вторичной переработки или бензины прямой перегонки. Использование октаноповышающих добавок

позволяет повысить октановое число таких бензинов, чтобы они соответствовали требованиям [10].

Однако даже эфиры, такие как МТБЭ, которые первоначально добавлялись в топлива, чтобы сделать его более приемлемым с экологической точки зрения, сейчас попали под ограничения по экологическим причинам. Спирты, такие как этанол, которые вполне могут заменить эфиры в качестве высокооктановых кислородосодержащих добавок, имеют высокое давление насыщенным паром, и это ограничивает их содержание в бензине. Таким образом, экологические требования заставляют удалять большинство основных октаноповышающих добавок бензина. Одним из немногих классов таких добавок, которые, вероятно, будут соответствовать всем требованиям, являются разветвлённые углеводороды. Это делает алкилат в будущем идеальным компонентом бензина [12].

1.2 Современные катализаторы процесса алкилирования

Осуществление реакции алкилирования в присутствии жидких кислот (серной и фтористоводородной) – традиционная для мировой практики технология этого процесса. В мире эксплуатируется около 100 установок фтористоводородного и около 200 установок сернокислотного алкилирования общей мощностью 60 млн. тонн в год. Наращивание мощностей процесса алкилирования за счет жидкокислотных технологий (фтористоводородное и сернокислотное алкилирование) – наиболее дорогостоящий и наименее целесообразный способ реализации структурной перестройки нефтеперерабатывающей отрасли России. Одной из основных причин этого является высокие затраты на обеспечение катализаторами традиционных процессов алкилирования [13,14].

В настоящее время ежегодный объем продаж катализаторов на мировом рынке составляет около 2 млрд. долларов США из которых, на долю катализаторов алкилирования приходится 34% [15,16]. Совокупные

затраты промышленности на приобретение катализаторов алкилирования выше, чем на катализаторы для таких крупнотоннажных процессов, как риформинг (алюмоплатиновые катализаторы) и гидроочистка (алюмокобальтмолибденовые и алюмокобальтникелевые катализаторы) вместе взятые, и лишь немного уступают затратам на катализаторы крекинга, доля которых в объеме годовых продаж составляет 43%. В то же время мощности процессов алкилирования в десятки раз меньше мощностей основных процессов нефтепереработки.

Причиной столь высокого уровня затрат является большой удельный расход серной кислоты, который в ≈ 1000 раз превышает расходы катализаторов риформинга и в 100 раз превышает расходы катализаторов крекинга. Расход серной кислоты в процессе алкилирования составляет 80-100 кг на одну тонну целевого продукта [17,18].

Высокий удельный расход катализаторов алкилирования является основным, но не единственным недостатком этого процесса. К другим недостаткам относятся:

- высокая токсичность и коррозионная агрессивность фтористоводородной и серной кислот;
- необходимость утилизации отработанных кислот;
- необходимость выделения и последующей нейтрализации алкилата из реакционной смеси;
- высокая экологическая опасность процесса для здоровья человека и природы.

1.3 Гомогенные катализаторы алкилирования

В качестве гомогенных катализаторов в промышленности используют серную кислоту и фтороводород. Основные физико-химические свойства серной и фтороводородной кислот представлены в таблице 1

Таблица 1 – основные физико-химические свойства кислот

Катализатор	H ₂ SO ₄	HF
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1836,5 (98%) 1830 (100%)	980(при 12 °С) 954 (при 25 °С)
Температура плавления, °С	0,1(98%) 5,7 (99%) 10,4 (100%)	-83,4
Температура кипения, °С	332,4 (98%) 296,2 (100%)	19,4
Вязкость, мПа·с	24,5 (при 25 °С) 33,0 (при 15 °С)	0,53 (при 0 °С)
Поверхностное натяжение, Н/м	55·10 ⁻³ (при 20 °С)	10,1·10 ⁻³ (при 0 °С) 8,6·10 ⁻³ (при 18 °С)
Диэлектрическая постоянная	114 (при 20 °С)	86 (при 0 °С) 60 (при 19 °С)
Функция кислотности Гаммета	-12,2 (100%) -9,85 (95%) -8,92(92%)	-10,2 (100%) -8,9 (98%)
Массовая растворимость изобутана при 26,6 °С, %	0,100 (99,5%) 0,070 (98,7%) 0,040 (96,5%)	2,7 (100%, при 13 °С)

Активность гомогенного катализатора алкилирования определяется его активностью. Фтороводород обладает значительно меньшей протонирующей активностью, чем серная кислота – для 100%-ых кислот на два порядка ниже. Однако уровень значений диэлектрических постоянных таков, что в обеих кислотах концентрация ионных пар незначительна. Значительно более высокие плотности, вязкость и поверхностное натяжение серной кислоты намного усложняют создание высокой поверхности раздела между фазами кислота-углеводороды по сравнению со фтороводородом. Особенно важным отличием фтороводорода является значительно большая (примерно на порядок) растворимость в нём изобутана. Скорость растворения алкенов в кислотах гораздо больше, чем изобутана [19].

В результате большой скорости растворения и растворимости изобутана в фтороводороде соотношение изобутан:алкен в реакционной зоне (в плёнке кислоты, в которой идёт реакция) значительно выше, чем в случае серной кислоты. Поэтому роль побочных реакций при применении в качестве катализатора фтороводорода меньше, чем при катализе серной кислотой. В

результате выход основных продуктов реакции при фтороводородном алкилировании значительно выше, чем при сернокислотном.

Считается, что технология сернокислотного алкилирования является более безопасной по сравнению со фтороводородным алкилированием. В процессе сернокислотного алкилирования образуется большое количество отработанной серной кислоты, которое необходимо регенерировать. Необходимость транспортировки отработанной и свежей кислоты на установку регенерации создаёт определённые сложности. Однако никаких серьёзных улучшений в сернокислотном алкилировании по проблеме регенерации отработанной кислоты так и не было разработано.

Несмотря на ряд существенных преимуществ фтороводорода перед серной кислотой как катализатора алкилирования высокая токсичность ограничивает применения фтороводородного алкилирования [19].

1.3.1 Реакторные устройства в технологии сернокислотного алкилирования

Реакция алкилирования изобутана олефинами сопровождается выделением большого количества тепла, которое необходимо отводить из зоны реакции. В производственной практике нашли применение два метода отвода тепла:

1) отвод тепла через поверхность теплообмена, расположенную внутри реактора; в этом случае используются замкнутые холодильные циклы с применением специальных хладагентов – аммиака, пропана;

2) отвод тепла путем испарения в реакционном пространстве компонентов, участвующих в реакции, например, изобутана; в этом случае поверхность теплообмена не нужна, что значительно упрощает конструкцию реактора. В обоих случаях для создания развитой поверхности контакта между сырьем и кислотой внутри реактора устанавливаются перемешивающие устройства.

Еще в начале развития алкилирования контактный реактор STRATCO был признан самым лучшим, поскольку позволял получать продукт высокого качества при минимальном расходе кислоты. Несмотря на это специалисты компании STRATCO продолжают совершенствовать его конструкцию, повышая активность и селективность реакции алкилирования [20].

Существуют также сдвоенные каскадные реакторы, разделенные на секции смешения и зоны отстоя.

В каскадном реакторе может быть от трех до шести секций смешения. Работа реактора по принципу «автоохлаждения»:

- упрощает его конструкцию,
- удешевляет установки алкилирования, так как позволяет отказаться от специального хладагента – аммиака или пропана.

В каскадных реакторах:

- удельный расход серной кислоты ~ в 2 раза ниже по сравнению с ее расходом в контакторных реакторах,
- выше октановое число алкилата на 2–4 пункта и составляет 92–95 пункта по моторному методу.

Однако каскадные реакторы имеют недостатки:

- секции смешения взаимосвязаны и нарушение режима в одной из них может привести к нарушению режима всего реактора;
- по ходу движения эмульсии концентрация изобутана в реакционной смеси снижается.

1.3.2 Современные технологии сернокислотного алкилирования изобутана бутиленом

Во всем мире широко применяется сернокислотное и фтористоводородное алкилирование, однако в России применение получило алкилирование в присутствии серной кислоты. Второй вариант не

применялся вообще, так как был признан опасным при эксплуатации, хотя его показатели лучше, чем у процесса сернокислотного алкилирования.

Основные владельцы патентов на процесс сернокислотного алкилирования – это компания ExxonMobil и технология STRATCO® компании DuPont, а на процесс фтористоводородного алкилирования – компании UOP и Phillips Petroleum (сейчас ConocoPhillips). Выделим из существующих технологий некоторые.

Одна из популярных в США и мире технологий «HF Alkylation» среди процессов алкилирования – технология компании Phillips Petroleum (рис. 1). Технологический режим реактора: температура 20-40 °С, давление 1,4 МПа [21].

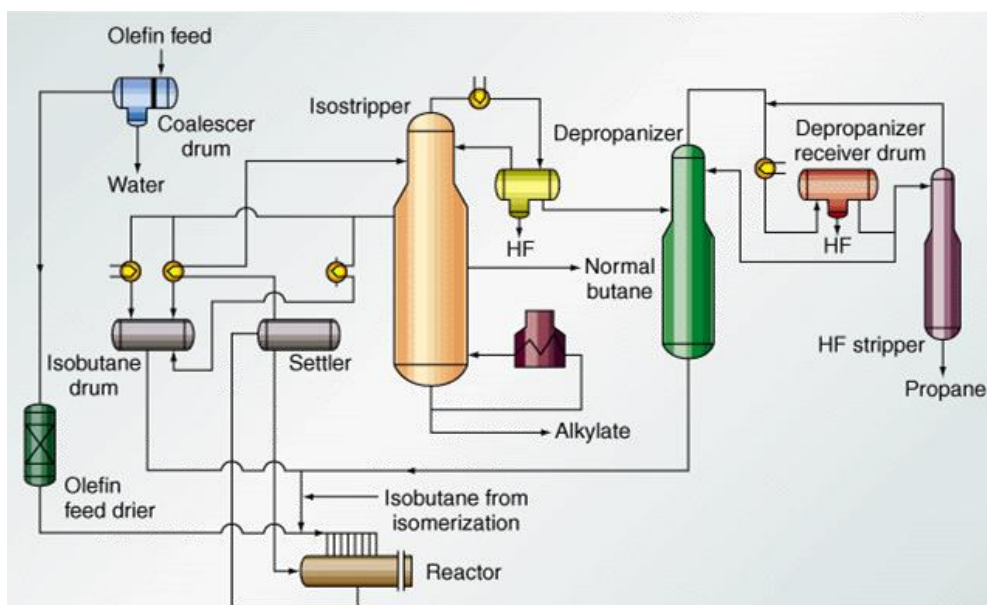


Рисунок 1
– Принципиальная схема установки фтористоводородного алкилирования по технологии Phillips Petroleum

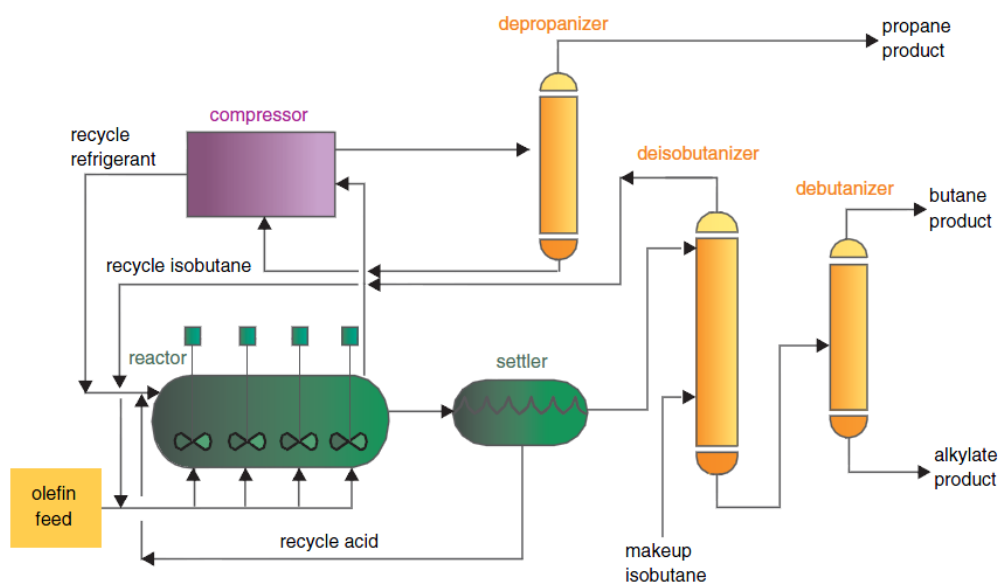


Рисунок 2 – Схема установки сернокислотного алкилирования по технологии компании ExxonMobil [22].

По технологии ExxonMobil (рис. 2) получают алкилат с октановым число 96 по исследовательскому методу. Согласно [23] в 2005 году ОАО «ВНИПИнефть» осуществляла для ЗАО «Рязанской нефтеперерабатывающей компании» разработку детального проекта установки сернокислотного алкилирования по лицензии фирмы «Exxon». На состояние 2015 года установка находится в действии.

Технологическая схема процесса сернокислотного алкилирования по технологии STRATCO® компании DuPont представлена на рис. 3.

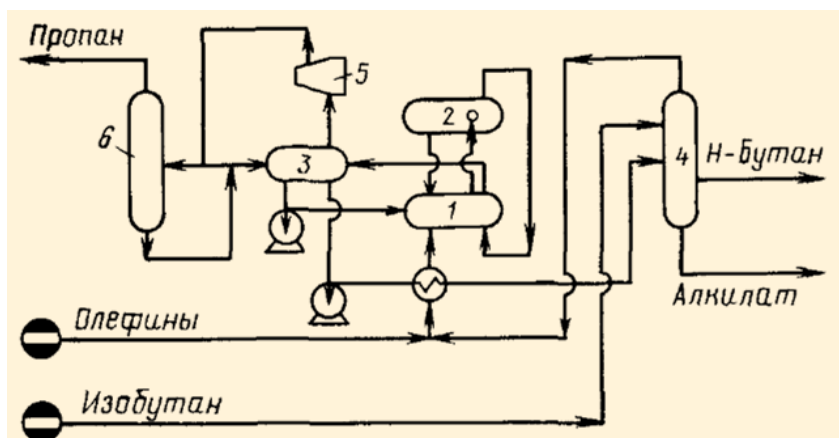


Рисунок 3 – Схема установки сернокислотного алкилирования по технологии STRATCO®: 1 – реактор-контактор; 2 – отстойник; 3 – сепаратор; 4 – деизобутанизатор; 5 – компрессор; 6 – пропановая колонна

Высокое качество алкилата по данной технологии: 92-96 по исследовательскому методу. Данная технология является объектом исследования.

1.4 Гетерогенные катализаторы алкилирования

Твердые катализаторы для алкилирования изобутана исследуются более 30 лет. Это AlCl_3 , модифицированный ZrO_2 , гетерополикислоты вольфрамового ряда, жидкие кислоты, иммобилизованные на SiO_2 , полимерах, цеолитах [24]. Твердые катализаторы могут увеличивать селективность процесса, они более экологичны. Главный недостаток твердых катализаторов – малое число активных центров на 1 г катализатора. Так, в 1г H_2SO_4 содержится $\approx 20 \cdot 10^{-3}$ моль кислотных центров, а в 1г твердого кислотного катализатора – лишь $< 10^{-3}$ моль, из которых только 20–30% являются достаточно сильными, чтобы катализировать реакцию алкилирования [25]. Также большой проблемой твердых катализаторов является блокирование пор коксом, с их последующей дезактивацией. И поэтому время жизни твердого катализатора может ограничиваться несколькими минутами [26].

Указанные недостатки препятствовали внедрению твердых катализаторов в промышленных масштабах. Большинство исследований в этом направлении не вышли за пределы лабораторных испытаний.

Возможным путем решения проблемы дезактивации катализатора, является использование различного рода добавок, таких как BF_3 или SF_5 . Компания CR&L протестировала катализатор с добавкой SF_5 и его производных в качестве со-катализаторов [27,28]. UOP разработала «Alkilate™» процесс, катализатором которого является смесь хлорида алюминия с платиной, нанесенной на оксид алюминия [29]. Также компания Haldor Topsøe представила свою FBATM технологию с катализатором на основе жидких сульфокислот, нанесенных на твердый носитель [30].

Несмотря на такое разнообразие в исследованиях новых твердых катализаторов процесса алкилирования, ни один из них пока ещё не может соперничать с серной или фтороводородной кислотой ни по качеству алкилата, ни по стоимости эксплуатации.

1.4.1 Современные технологии твердокислотного алкилирования изобутана бутиленом

Ряд зарубежных фирм пытаются произвести процесс алкилирования на гетерогенных катализаторах [13].

Фирмой CLG (США) совместно Akzo Nobel (Голландия) разработан процесс Alky-Clean, в результате которого получают бензин-алкилат, высокооктановый (>96 ИМ) бессернистый, без ароматики (рис.4).

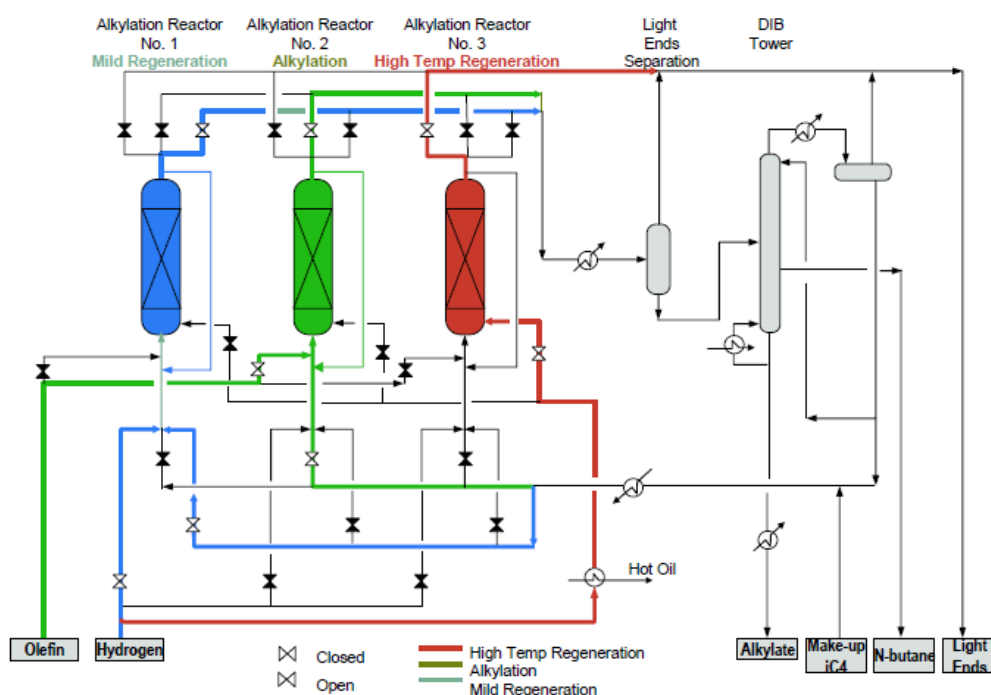


Рисунок 4 – Схема установки процесса Alky-Clean.

В процессе вместо традиционных жидкокислотных катализаторов (H_2SO_4 или HF) используется твердокислотный цеолитовый катализатор с использованием платины и окиси алюминия, без галогеновых ионов.

Изобутан и олефины в соотношении от 8:1 до 10:1 подают в реактор, где поддерживается температура в пределах 50–90 °С. Для поддержания высокой активности катализатора по высоте всего реактора используется многозонный ввод потока олефинов. Для обеспечения непрерывности процесса используются 3 реактора. В процессе не используются агрессивные кислоты, он безопасен для здоровья и окружающей среды. Используется стандартное оборудование из углеродистой стали. На 10–12% снижаются капитальные вложения.

В процессе ExSact фирмы EXELUS Ins.(США) используются два многопоточных (многосекционных) реактора, один из которых работает в режиме алкилирования (рис.5) в течение 12–24 часов, а другой – в режиме регенерации катализатора (≈ 2 часа) (рис.6). Используется специальный фирменный твердо-кислотный катализатор из частиц размерами 1–3 мм. со специальной структурой пор, с сочетанием макро- и микроразмеров. В таком катализаторе одновременно обеспечивается хороший доступ к кислотным точкам, большие поверхности с этими точками на микроуровне с минимальным забиванием пор продуктами побочных реакций [32].

Время активного функционирования по сравнению с известными твердокислотными катализаторами увеличено в 4–5 раз и составляет 15–25 часов.

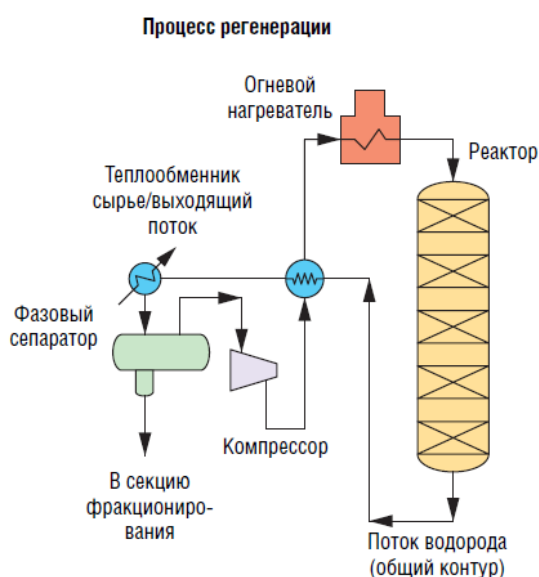
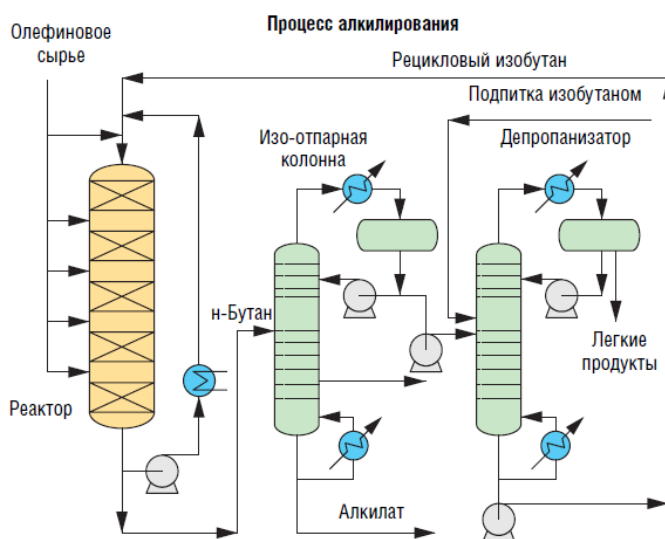


Рисунок 5 – Схема блока алкилирования и регенерации катализатора процесса ExSact фирмы EXELUS

Известна и внедрена на ряде установок технология алкилирования FBA (Fixedbed alkylation) фирмы Haldor Topsoe A/S (Дания) в фиксированном слое твердого пористого носителя- поглотителя, на поверхности которого адсорбирован сверхкислый жидкий катализатор. Реактор алкилирования имеет специальную конструкцию, позволяющую селективное изъятие небольшими порциями носителя с пассивированной кислотой для её активизации в комплектной установке регенерирования катализатора. В качестве катализатора используется фтористое соединение сульфокислоты (triflic acid =trifluoro-methane-sulfonic acid). В зависимости от состава сырья, октановое число алкилата находится в пределах 93–98 по исследовательскому методу.

Фирмой INL (США) разработан процесс SCA-SCFR. Это твердокислотное алкилирование в неподвижном слое катализатора с его регенерацией путем десорбции отложений тяжелых углеводородов с использованием в качестве десорбента специальной жидкости в сверхкритическом состоянии.

Процесс проводится по схеме с двумя реакторами с неподвижным слоем катализатора. Используется специальный катализатор на базе цеолита USY, разработанный совместно с фирмой Marathon Ashland Petroleum.

В процессе Alkylene фирмы UOP (США) алкилирование осуществляется в движущемся потоке твердого циркулирующего катализатора с коротким временем контакта реагентов (рис.7). Степень превращения олефинов – 95% и выше. Процесс отличается экологической безопасностью, поскольку в нем не используется жидкие кислоты (HF или H₂SO₄). Он может быть реализован также на закрываемых установках производства МТБЭ. Октановое число алкилата 95 ед. (ИМ). Процесс, как правило, комбинируется с процессом для изомеризации бутана в изобутан [33].

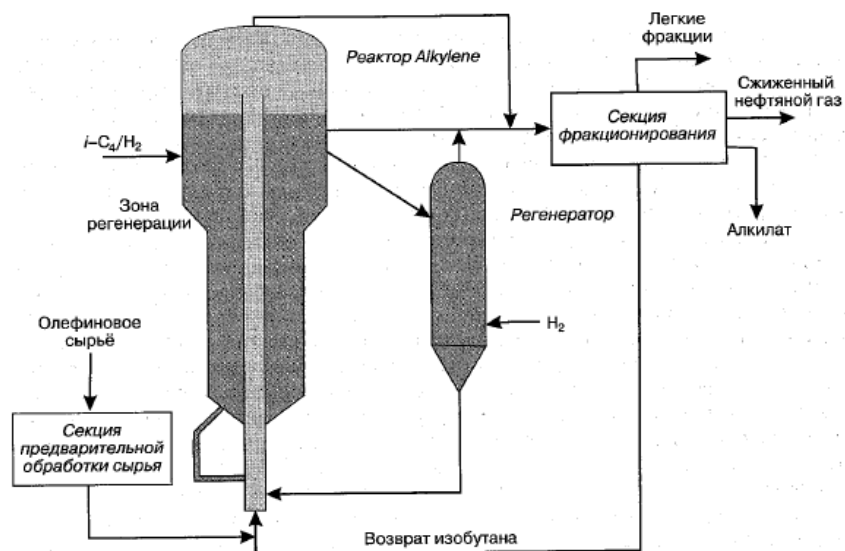
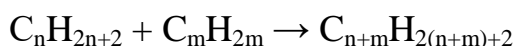


Рисунок 6 – Схема блока регенерации катализатора процесса ExSact фирмы EXELUS

Глава 2 Объект и методы исследования

2.1 Химизм процесса алкилирования

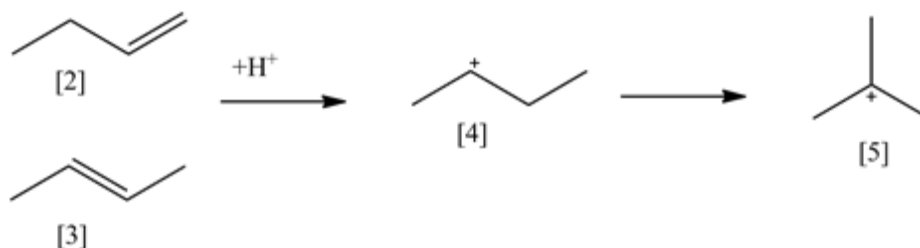
C-алкилирования изоалканов олефинами в общем виде описываются уравнением:



Реакции синтеза высокомолекулярных углеводородов C-алкилирования являются обратными по отношению к крекингу алканов и поэтому имеют сходные механизмы. Реакции алкилирования протекают с выделением 85–90 кДж/моль.

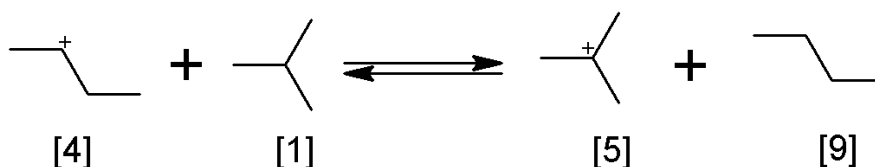
Алкилирование подобно каталитическому крекингу протекает по карбений ионному цепному механизму:

1. Протонирование олефина – первая стадия процесса:

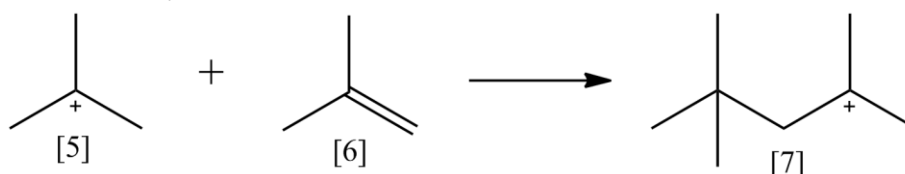


где [2] – бутилен-1, [3] – бутилен-2, [4] – вторичный бутилкарбкатион, [5] – трет-бутилкарбкатион.

2. Вторичный бутилкарбкатион реагирует с изобутаном, при высоком отношении изобутан:бутен, с образованием трет-бутилкарбкатион:

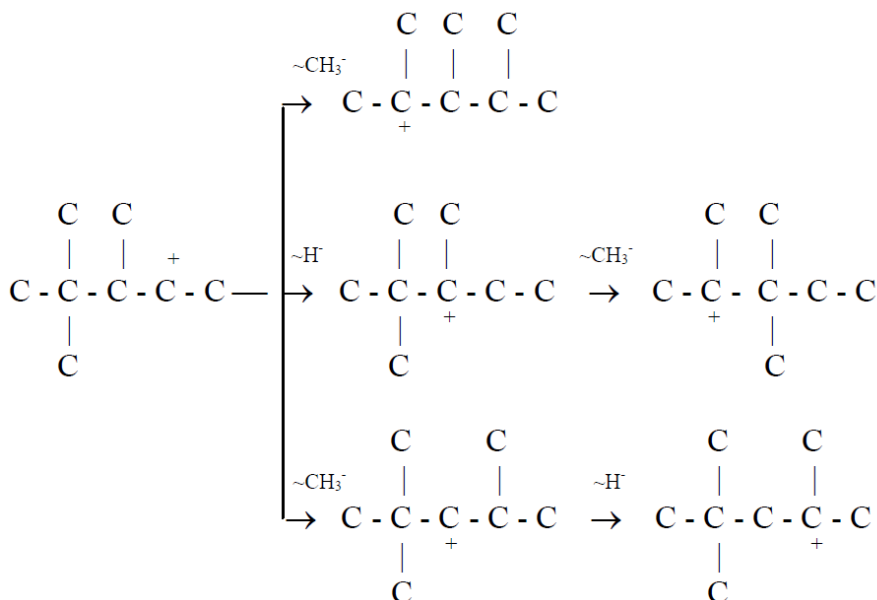


3. Образовавшийся третичный бутильный карбениевый ион вступает в реакцию с бутеном:

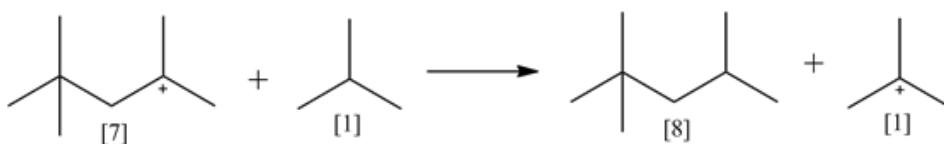


4.

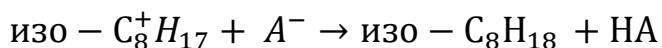
Далее вторичный октильный карбкатион изомеризуется в более устойчивый третичный:



5. Изомеризованный октильный карбкатионы в результате обмена протоном с изоалканом образуют целевые продукты процесса – 2,2,4-, 2,3,3-, 2,3,4-триметилпентанов:

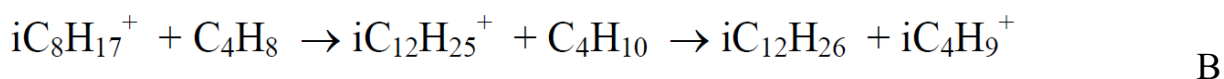


6. Обрыв цепи происходит при передаче протона от карбкатиона к аниону кислоты:



Наряду с основными реакциями алкилирования изобутана бутиленами, при которых на 1 моль изобутана расходуется 1 моль олефина, в процессе протекают и побочные реакции, приводящие к образованию продуктов более лёгких или более тяжёлых, чем целевой продукт, или к потере активности и увеличению расхода катализатора. К таковым относятся:

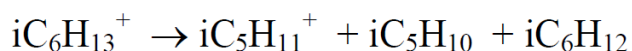
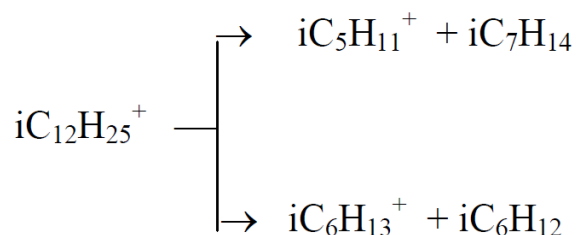
1. Полимеризация олефинов:



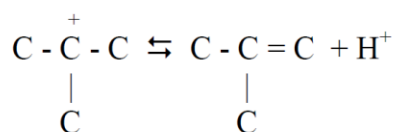
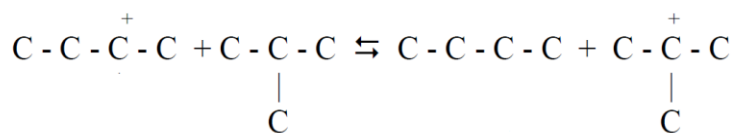
результате получают высокомолекулярные непредельные углеводороды, хорошо растворимые в серной кислоте.

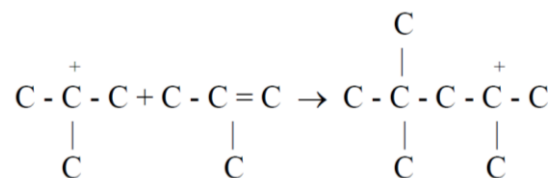
Для подавления реакции полимеризации процесс сернокислотного алкилирования проводят при разбавлении олефинового сырья потоком непрерывно циркулирующего в системе изобутана. Избыток изобутана предотвращает также побочную реакцию деалкилирования.

2. *Деструктивное алкилирование* происходит в результате β -распада промежуточных карбениевых ионов и приводит к образованию C_5 – C_7 углеводородов:



3. Реакции *самоалкилирования*, осуществляемые с Н-переносом, протекают при большом избытке изобутана и малой концентрации бутиленов:





Эта реакция нежелательна, поскольку вызывает повышенный расход изопарафина и образование малоценного *n*-бутана. Автоалилирование всегда сопровождает основную реакцию, но особенно интенсифицируется при резком недостатке олефинов в отдельных участках реакторного пространства.

2.2 Термодинамические условия реакций алкилирования

Алкилирование изобутана олефинами идет с выделением 75-96 кДж/моль тепла в зависимости от олефина и образующегося изопарафина.

На кафедре ХТТ и ХК Томского политехнического университета были оценены термодинамические характеристики реакций в процессе алкилирования [34]. Оценка параметров проводилась с использованием программного пакета Gaussian, содержащего процедуру B3LYP 3-21, метода DFT. Результаты приведены в таблице А1 приложения А.

Из таблицы следует, что энергия Гиббса реакций алкилирования составляет в среднем $\Delta G = -25$ кДж/моль. Реакции алкилирования изобутана пропиленом термодинамически более предпочтительнее, чем бутиленами (энергия Гиббса для алкилирования пропиленом соответствует в среднем -34 кДж/моль).

2.3 Сырьё процесса алкилирования

Сырьем для установок алкилирования служит бутан-бутиленовая фракция (ББФ) установок предприятия, содержащая около 50 % олефинов и изобутановая фракция установок газофракционирования.

Для повышения производительности установок алкилирования иногда целесообразно использовать пропан-пропиленовую и пентан-амиленовую фракции как дополнительные источники олефинов.

В настоящей работе использованы данные о среднем составе сырья, поступающего на установку сернокислотного алкилирования изобутана бутиленом, приведённый в таблице 2.

Таблица 2 – Состав сырьевых потоков

Поток	Компонент	Концентрация
Бутан-бутиленовая фракция – ББФ	Сумма C2	0,00–1,00
	Пропан	0,20–1,30
	Пропилен	0,17–1,20
	Пропан+пропилен	1,00–1,60
	Изобутан	37,00–42,00
	н-Бутан	7,80– 8,50
	Бутилен	14,50–15,50
	изобутилен	6,50–9,00
	транс-бутилен	16,50–17,90
	цис-бутилен	11,00–12,00
	дивинил	0,2–0,3
	Сумма C5+	0,00–0,18
Изобутан циркулирующий	Сумма C2	0,00
	Пропан+пропилен	2,30–3,20
	Изобутан	83,00–85,00
	н-бутан	10,20–13,60
	Сумма бутиленов	0,00
	Сумма C5	0,30–0,50

2.4 Влияние примесей в сырье на процесс алкилирования

ББФ, используемая в качестве сырья для процесса алкилирования, содержит некоторое количество примесей, являющихся или инертными разбавителями реагирующих углеводородов, или загрязнителями катализатора (серной кислоты). Примеси взаимодействуют с серной кислотой, что ухудшает ее каталитические свойства.

К примесям в сырье относятся нормальные парафиновые углеводороды с низкой реакционной способностью (пропан, н-бутан, н-пентан), которые разбавляют углеводородную фазу и, следовательно, снижают концентрацию в ней изобутана и бутиленов. Для удаления преобладающего инертного разбавителя (пропана) на установке предусмотрена ректификационная колонна (пропановая) в которой частично отделяется пропан от изобутана, циркулирующего в системе.

Присутствие н-пентана нежелательно в сырье, т.к. он влияет на качество получаемого алкилбензина.

При наличии в сырье меркаптанов и сероводорода увеличивается расход серной кислоты. Один килограмм сернистых соединений разбавляет 65 кг 98 % кислоты до 90 % концентрации.

Аналогично один килограмм воды разбавляет 11 кг 98 % кислоты до 90 % концентрации.

Бутадиен, присутствующий в олефиновом сырье, может подвергаться алкилированию изобутаном или, вследствие высокой скорости его абсорбции, кислотой. Бутадиен поглощается кислотой, полимеризуется и разбавляет ее. Этилен, присутствующий в олефиновом сырье, образует, стабильные сложные этиловые эфиры с серной кислотой и действует как разбавитель кислоты.

2.5 Основные параметры процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

Выход и качество продуктов алкилирования определяется не только свойствами сырья и катализатора, но и в очень большой степени параметрами технологического процесса.

Среди большого числа переменных параметров в первую очередь рассмотрим влияние следующих: разбавление сырья изобутановой фракцией,

объемная скорость реакции, температура в зоне реакции, концентрация серной кислоты, насыщенность смеси в реакторе.

2.5.1 Разбавление сырья изобутановой фракцией

Несмотря на то, что при реакции алкилирования на один моль олефинов потребляется один моль изобутана, в реакционной зоне необходимо поддерживать большой избыток изобутана по сравнению с олефинами. Избытком изобутана подавляются побочные реакции полимеризации и деалкилирования. Кратность изобутана - олефины обычно составляет от 7:1 до 12:1. Повышение кратности изобутана - олефины более 12:1 уже малоэффективно, так как при этом возрастают эксплуатационные расходы на циркуляцию и охлаждение изобутана.

2.5.2 Объемная скорость реакции

Этот параметр определяется как отношение объемного расхода олефинов, поступающих в реактор, к объему кислоты в реакторе.

Он характеризует концентрацию олефинов в кислой фазе реактора и длительность пребывания углеводородной фазы в контакторе.

На практике этот параметр является важным для определения размеров установки, т.к. он позволяет оптимизировать выбор числа реакторов в зависимости от спецификации алкилатной продукции и качества этого алкилата. С точки зрения эксплуатации установки он не имеет большого значения.

2.5.3 Температура в зоне реакции

Температура реакции должна быть от 4 °С до 13 °С.

Реакция алкилирования протекает с положительным тепловым эффектом. Для поддержания технологического режима выделяющееся тепло реакции из реакционной зоны необходимо отводить, так как повышение температуры реакции способствует полимеризации олефинов и окислению (сульфированию) углеводородов в большей мере, чем алкилированию. В результате увеличивается расход серной кислоты на реакцию, снижается выход алкилата и ухудшается его качество по антидетонационной характеристике.

Если температура реакции опускается ниже 4°C , то отстаивание кислоты и углеводородов происходит хуже, приводя к тому, что углеводороды на выходе из реактора увлекают за собой кислоту. При температуре ниже 2°C серная кислота застывает, что вызывает увеличение расхода энергии на ее перемешивание и препятствует образованию эмульсии необходимого качества.

2.5.4 Давление в реакционном контуре

При сернокислотном алкилировании, которое обычно протекает при низких температурах, изменение давления не оказывает существенного влияния на реакцию. Давление этого процесса выбирают по технологическим соображениям немного больше, чем давление насыщенных паров перерабатываемых углеводородов при температуре в реакторе, чтобы обеспечить поддержание их в жидкой фазе.

2.5.5 Концентрация серной кислоты

Для алкилирования фракций углеводородов C_4 обычно используют серную кислоту, содержащую $(90 \div 98) \%$ моногидрата. При увеличении

концентрации серной кислоты повышается октановое число алкилата (антидетонационные характеристики).

Использование серной кислоты с концентрацией выше 100 % приводит к усилению побочных реакций сульфирования. Серная кислота с концентрацией менее 86 % интенсифицирует побочные реакции полимеризации олефинов.

В процессе работы концентрация серной кислоты понижается по двум причинам:

а) вследствие накопления в ней высокомолекулярных органических соединений (кислых и нейтральных сложных эфиров серной кислоты, высокомолекулярных углеводородов);

б) в результате разбавления кислоты водой, которая попадает в реактор с сырьем, а также образуется в результате некоторых побочных реакций.

Разбавление серной кислоты водой резко снижает ее каталитическую активность, поэтому важно соблюдение оптимального режима контактора, способствующего образованию воды в минимальном количестве. Кроме того, емкости для накопления ББФ и изобутановой фракции необходимо тщательно дренировать от воды.

2.5.6 Насыщенность смеси в реакторе

Для того чтобы реакция алкилирования протекала нормально, нужно гомогенизировать эмульсию серной кислоты и углеводородов. Однородная эмульсия в реакторе углеводородной фазы и кислоты в связи с их небольшой взаимной растворимостью образуется с помощью перемешивающих устройств.

Серная кислота является непрерывной фазой эмульсии. Так как изобутан слабо растворим в серной кислоте, он распылен в кислоте в виде очень маленьких капелек.

Объемное соотношение катализатор (серная кислота): углеводороды принимается равным 1:1.

Увеличение относительного объема кислоты не вредит процессу, но увеличивается вязкость смеси и, соответственно, расход энергии на перемешивание.

Уменьшение доли кислоты приводит к образованию ее эмульсии с углеводородами, которая ухудшает качество алкилбензина и увеличивает расход серной кислоты.

Насыщенность углеводородной смеси в контакторах определяется разницей между давлением сырья в реакторе и нагнетанием лопастей смесителя. Перепад давлений находится в пределах $(0,5 \div 0,8) \text{ кгс/см}^2$ ($0,05 \div 0,078 \text{ МПа}$).

2.6 Основная аппаратура и принципиальная схема процесса алкилирования

Принципиальная схема процесса алкилирования, представленная на рисунке 7, состоит из следующих блоков:

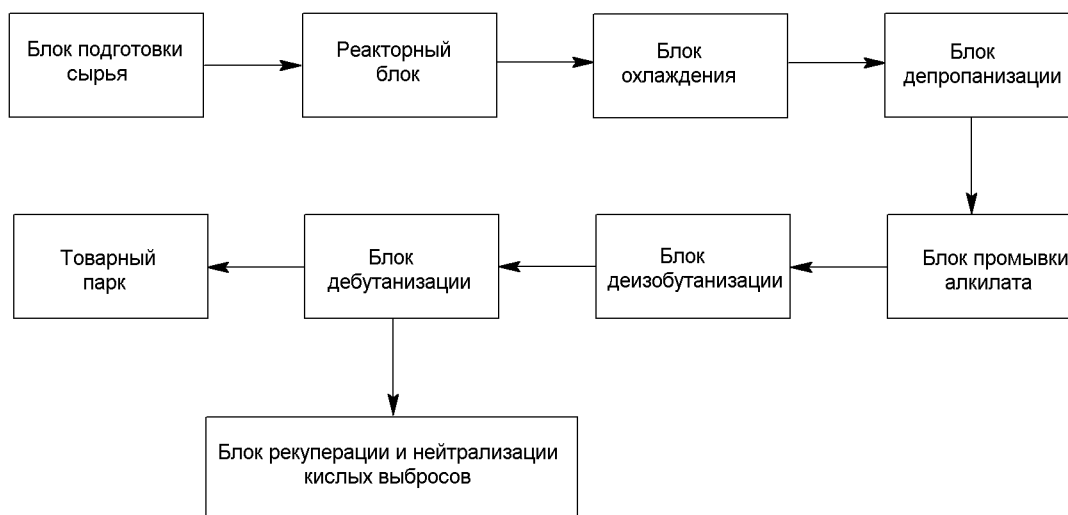


Рисунок 7 — Принципиальная поточная схема процесса сернокислотного алкилирования

В блоке подготовки сырья проводится очистка углеводородных потоков от нежелательных примесей. Очистка обычно включает в себя щелочную, водную промывку и осушку.

Реакторное отделение является основной частью установки алкилирования и предназначено для проведения реакции алкилирования.

Блок охлаждения предназначен для получения циркулирующего хладагента (смесь пропана, изобутана) путем компремирования его на компрессоре и подачи его в реакционную зону.

Блок депропанзации предназначен для отделения пропана от циркулирующего хладагента. Процесс основан на различии теплофизических свойств углеводородов.

Блок промывки предназначен для удаления из алкилата кислых и нейтральных сложных эфиров (продуктов побочных реакций), влекущих за собой коррозию и загрязнение секций фракционирования. Процесс основан на взаимодействии серной кислоты (H_2SO_4) и раствора щелочи с кислыми и нейтральными сложными эфирами.

Блок деизобутанизации предназначен для извлечения избытка циркулирующего изобутана из сырого алкилата и для получения изобутана чистотой более 85 % из сырья, насыщенного изобутаном. Процесс основан на различии теплофизических свойств углеводородов.

Блок дебутанизации предназначен для получения индивидуальных фракций бутана и товарного алкилата (алкилбензина).

Блок рекуперации и нейтрализации кислых выбросов предназначен для предотвращения попадания кислых и щелочных выбросов в технологические и канализационные сети предприятия. Процесс основан на различии физических свойств углеводородов с кислотой, а также на взаимодействии кислых и щелочных стоков соответственно со щелочью и кислотой.

Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование (рис.15).

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, **сегмент рынка** – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками.

Сегментирование – это разделение покупателей на однородные группы, для каждой из которых может потребоваться определенный товар (услуга)[39].

Критерием сегментирования может служить вид оказываемых услуг с применением математической модели процесса производства компонентов автомобильного бензина:

1. Продажа программного продукта (ПО).
2. Оказание услуг по мониторингу и оптимизации процесса алкилирования на предприятиях нефтеперерабатывающей отрасли.
3. Оказание услуг по обучению и переподготовки персонала на предприятии, т.е. компьютерного тренажера для исследования процесса производства алкилбензина.

Лидирующие позиции в настоящее время занимают продукты компаний – SimulationSciences (SimSci), AspenTechnologies и Hyprotech. Программные продукты данных компаний :Hysys и Hysim, Pro II и ProVision, AspenPlus и

Speed UP ориентированы на моделирование процессов не только промышленной подготовки нефти и газа, но и на процессы химической их переработки и предназначены для проектирования новых промышленных объектов, а не для прогнозирования и оптимизации действующих. Также имеется возможность выполнять расчеты основных конструктивных характеристик, оценку стоимости оборудования, разрабатывать и отлаживать схемы регулирования процессов и т.д.

Потребитель	Вид услуги		
	Продажа программного продукта	Оказание услуг по мониторингу и оптимизации	Продажа тренажера
Крупные НПЗ			
Средние НПЗ			
Мелкие НПЗ			
Образовательные учреждения			
Проектные организации			

Рисунок 15 – Карта сегментирования рынка услуг

 SimSci
  AspenTechnologies
  Hyprotech

Продажа разработанной моделирующей системы для процесса сернокислотного алкилирования ограничивается количеством нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), на которых реализован процесс сернокислотного алкилирования. На сегодняшний день в России находятся 10 НПЗ, на которых реализован процесс сернокислотного алкилирования, причём по данным Министерства энергетики РФ, в период до 2020 года будут реконструированы 7 установок алкилирования и построены 2 установки. Таким образом, конкурентные преимущества получают те

компаний, чьи программные продукты способны адаптироваться реконструированные установки алкилирования. Это требует постоянных контактов с руководством НПЗ и компаний, занимающиеся реконструкцией НПЗ.

Тренажерная система, разработанная в программе для анализа отклонений в работе процесса алкилирования изобутана алкенами, и тестовые задания позволят расширить целевой рынок за счёт образовательных учреждений и НПЗ, которые планируют построить установки алкилирования в будущем. Таких потенциальных НПЗ – 5, что повышает на 30% потенциальный рынок.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Поскольку разработок по созданию компьютерных моделирующих систем процесса сернокислотного алкилирования в литературе не обнаружено, был проведен анализ сравнения возможных программных обеспечений, позволяющих смоделировать процесс нефтепереработки.

Лидирующие позиции в настоящее время занимают продукты компаний – SimulationSciences (SimSci), AspenTechnologies и Hyprotech. Программные продукты Hysys и Hysim, ProII и ProVision, AspenPlus и

SpeedUP. Программные продукты CHEMCADIII, PROSIM. DESIGNII, КОМФОРТ, GIBBS предоставляют значительно меньше возможностей и позволяют рассчитывать ограниченный круг задач инженера – технолога.

Как видно из оценочной карты, разрабатываемая моделирующая система является относительно конкурентоспособной на российском рынке. Преимуществом нашей разработки является чувствительность модели к составу перерабатываемого сырья, что позволяет ей адаптироваться к изменению условий процесса. Также цена на наш программный продукт ниже, чем на продукты конкурентов. Однако есть и определённые недостатки: во-первых, это ограниченная функциональность. Программные продукты конкурентов содержат гораздо большее число процессов.

Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений представлена в таблице В1 Приложения В.

4.1.3 SWOT-анализ

Для комплексной оценки научно-исследовательского проекта применяют SWOT-анализ, результатом которого является описание сильных и слабых сторон проекта, выявление возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде. Итоговая матрица SWOT-анализа представлена в таблице В2 приложения В.

На основе SWOT-анализа были показаны проблемы, стоящие перед разработанной программой.

Для проекта по моделированию процесса сернокислотного алкилирования характерен баланс сильных и слабых сторон, а так же возможностей и угроз, т. е. разработанная модель находится в достаточно стабильных условиях.

4.1.4 Определение возможных альтернатив проведения научных исследований

Таблица 12– Морфологическая матрица моделирования процесса алкилирования изобутана олефинами

	1	2	3
А. Среда, в которой написан программный продукт	Delphi 7	C++	Anjuta
Б.Метод определения термодинамических параметров	В программе Gaussian	В программе «ПРИРОДА»	Экспериментально
В.Учёт нестационарности модели	С использованием статической модели	Динамическая модель	Детерминированная модель

4.2 Планирование работы

Календарный план проекта представлен в таблице В3 приложения В.

Календарный план-график проведения научного проекта представлен в таблице В4 приложения В.

4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

При планировании бюджета научного исследования должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов планируемых расходов, необходимых для его выполнения.

4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_M = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m C_i \cdot N_{расхi}$$

Материальные затраты, необходимые для данной разработки, отражены в таблице В5 приложения В.

* Для нашей разработки необходимо меньше сырья, чем для разработок конкурентов, так как, используя разработанную математическую модель, удалось поддерживать качество алкилбензина при меньшем расходе сырья.

4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

Для выполнения данного проекта необходимо приобретение персонального компьютера для трех участников проекта, ПО MicrosoftOffice 365 для создания документов, лицензионного программного обеспечения Gaussian для расчета термодинамических параметров реакций в ходе процесса сернокислотного алкилирования изобутана алкенами и лицензионного программного пакета Delphi 7 для компьютерной реализации модели. Также необходимо иметь экспериментальные данные с завода, которые могут быть получены двумя способами: 1) Запросить данные с лаборатории завода, 2) Провести необходимые исследования в лаборатории кафедры

4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле (1):

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}}, \quad (1)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{\text{р}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле (2):

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (2)$$

В формуле (2):

Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года: при отпуске в 24 раб.дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн. (табл. 13).

Таблица 13– Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Научный руководитель проекта	Консультант проекта - аспирант	Специалист по проекту - студент
Календарное число дней	273	273	273
Количество нерабочих дней			
– выходные дни	78	78	78
– праздничные дни	14	14	14
Потери раб.времени			
– отпуск	-	-	-
– невыходы по болезни			
Действительный годовой фонд раб.времени, раб. дн.	181	181	181

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_6 \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (3)$$

где Z_6 – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент;

k_d – коэффициент доплат и надбавок;

k_p – районный коэффициент, равный 1,3.

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 14.

Таблица 14 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Z_6 , руб.	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб. дн.	$Z_{осн}$, руб.
Научный руководитель проекта	15000	1,3	19500	1206,6	181	218400
Консультант проекта – аспирант	10000	1,3	13000	804,42	181	145600
Специалист по проекту – студент	0	1,3	0	0	181	0
Итого $Z_{осн}$:						364000

4.3.3 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} \quad (4)$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (принимается равным 0,12).

$$С_{\text{зп}} = З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}, \quad (5)$$

где $З_{\text{осн}}$ – основная заработная плата;

$З_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата.

В таблице 15 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 15 – Заработная плата исполнителей НП

Заработная плата Исполнители	Основная , $З_{\text{осн}}$,руб.	$k_{\text{доп}}$	Дополнительная , $З_{\text{доп}}$,руб	Итоговая зарплата, $С_{\text{зп}}$,руб
Научный руководитель проекта	218400	0,12	26208	244608
Консультант проекта – аспирант	145600		17472	163072
Специалист по проекту – студент	0		0	0
Итого:	473200		43680	407680

Расчеты показали, что годовая заработная плата за время выполнения проекта составляет 407680руб.

4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$С_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (6)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды.

На 2015 г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2015 году водится пониженная ставка – 30% [40]. Отчисления во внебюджетные фонды для студента и аспиранта не предусмотрены.

Таблица 16 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнители	Заработная плата, $C_{\text{зп}} =$ $Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}},$ руб.	Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды, $k_{\text{внеб}}$	$C_{\text{внеб}}, \text{руб.}$
1	2	3	$4=2 \cdot 3$
Научный руководитель проекта	244608	0,271	66288,8
Итого:			66288,8

4.3.6 Расчет затрат на научные и производственные командировки

За время научного исследования необходимо совершить одну производственную командировку. Требуемые затраты на командировку приведены в следующей таблице 17.

Таблица 17 – Затраты на производственную командировку

№	Затраты	Сумма, руб.
1.	Билет Томск – Омск	3000
2.	Проживание	4000
3.	Суточные	1400
4.	Билет Омск – Томск	2000
Итого:		10400

4.3.7 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, электроэнергия, оплата услуг связи, почтовые расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1\div 5) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (7)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов берем в размере 16%.

$$C_{\text{накл}} = (209\,250 + 364\,000 + 43\,680 + 66\,288,8 + 10\,400) \cdot 0,16 = 110\,979 \text{ руб.}$$

4.3.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведен в табл. 18. Диаграмма затрат на проект представлена на рис. 16.

Таблица 18– Расчет бюджета проекта

Наименование статьи	Сумма, руб.
Затраты на материалы	5620000
1. Затраты на специальное оборудование для научных работ	209 250
2. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	364 000
3. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	43680
4. Отчисления во внебюджетные фонды	66288,8
5. Затраты на научные и производственные командировки	10 400
6. Накладные расходы	110979
8. Бюджет затрат	6424597,8

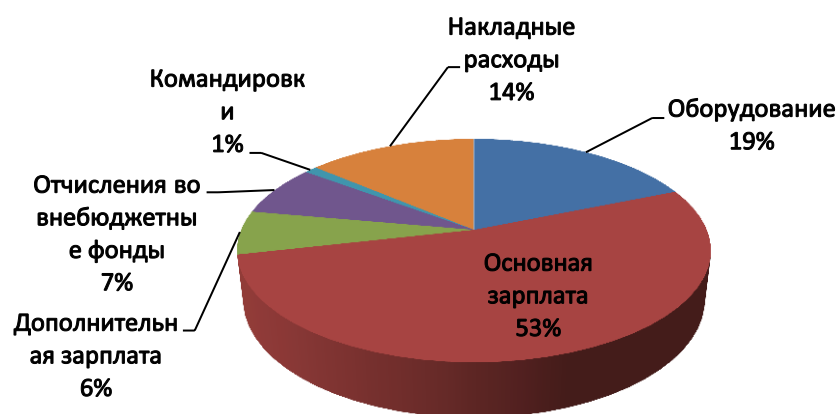


Рисунок 16 – Диаграмма затрат на проект (не включая материальные затраты)

При планировании бюджета научно-технического исследования были учтены все статьи расхода на его реализацию. Итоговый бюджет составил 804597,8 рублей. На диаграмме затрат видно, что основной вклад в бюджет вносит заработная плата исполнителей темы.

4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за

базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{\text{pi}}}{\Phi_{\text{max}}},$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{\text{pi}} = \sum a_i \cdot b_i,$$

Таблица 18 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Объект исследования Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производительности труда	0,1	5	4	3
2. Удобство в эксплуатации	0,15	4	5	3
3. Энергосбережение	0,15	5	4	4
4. Надежность	0,20	4	5	4
5. Воспроизводимость	0,25	4	4	4
6. Материалоемкость	0,15	5	4	4
ИТОГО	1	4,5	4,2	3,9

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{\text{исп.}i}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{исп.}1} = \frac{I_{\text{p-исп1}}}{I_{\text{финр}}^{\text{исп.}1}} \quad I_{\text{исп.}2} = \frac{I_{\text{p-исп2}}}{I_{\text{финр}}^{\text{исп.}2}}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных

Таблица 19 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,98	0,96
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,5	4,2	3,9
3	Интегральный показатель эффективности	4,13	4,45	4,06
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,97	0,91

Вывод: в ходе выполнения данного раздела были определены финансовый показатель разработки, показатель ресурсоэффективности, интегральный показатель эффективности и, на основании сравнительной эффективности вариантов исполнения, оптимальным был выбран вариант исполнения 1.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

- 1 A.E. Nurmakanova, E.N. Ivashkina, E.D. Ivanchina, I.A. Dolganov, **S.S. Boychenko** «Predicting Alkylate Yield and its Hydrocarbon Composition for Sulfuric Acid Catalyzed Isobutane Alkylation with Olefins Using the Method of Mathematical Modeling», *Procedia Chemistry*, Volume 15, 2015, Pages 54-64
- 2 Иванчина Э. Д., Ивашкина Е.Н., Нурмаканова А.Е., **Бойченко С.С.**, Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В. «Использование математической модели процесса алкилирования изобутана олефинами для мониторинга работы промышленной установки и тренинга технологического персонала в ОАО «Газпромнефть–ОНПЗ» // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний.* – 2016. – № 2. – С. 33–46.
- 3 А.С. Ушаков, **С.С. Бойченко**, А.Е. Нурмаканова, Построение математической модели процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами // *Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке»*, Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: НИ ТПУ, 2016 - Т. 1 - С. 373
- 4 **Бойченко С.С.**, Нурмаканова А.Е., Ушаков А.С., «Определение оптимальных технологических параметров процесса алкилирования изобутана олефинами с применением математической модели» // *Нефть и газ 2016: тезисы докладов: в 3 т.*, Москва, 18-20 Апреля 2016. – Москва: РГУ нефти и газа им. Губкина, 2016 – Т. 2 – С. 138
- 5 **Бойченко С.С.**, Нурмаканова А.Е., Ушаков А.С., «Оптимизация технологических параметров процесса алкилирования изобутана олефинами» // *Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 6-й Международной научно-технической конференции*, Омск, 25-30 Апреля 2016. – Омск: ОмГТУ
- 6 **С. С. Бойченко**, Е. Н. Ивашкина, А. Е. Нурмаканова , «Исследование влияния технологических параметров на состав и октановое число алкилата с применением математической модели» // *VIII Материалы Международной*

научно-практической конференции молодых ученых "Актуальные проблемы науки и техники-2015"(16-18 ноября 2015 г.), том 1, стр. 218-221.

7 Бойченко С.С., Ивашкина Е.Н., Нурмаканова А.Е., Долганов И.М., «Математическое моделирование процесса получения высокооктанового алкилата», сборник тезисов VI Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2015» , том 1, стр. 9.

8 С.С Бойченко, А.Е. Нурмаканова, Е.А. Досычева. Использование методов квантовой химии для оценки термодинамических и кинетических параметров реакций процесса сернокислотного алкилирования изобутана олефинами// Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25-29 Мая 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 22-24.

9 Dosycheva E.A., Bojchenko S.S., Prognostizierung der schwefelsäurealkylierung von isobutan mit olefinen mit mathematischen modellen. XIX Международный научный симпозиум студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр».